

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY STU  
V BRATISLAVE



Bc. Miroslava Diešková

AB-INITIO ŠTÚDIUM  
ULTRATENKÝCH ROZHRAŇÍ  
NA BÁZE  $Al/AIO_x/Al$

Diplomová práca

Vedúci diplomovej práce: Ing. Peter Bokes, PhD.

December, 2006

## Anotácia

Slovenská technická univerzita v Bratislave

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Študijný program: Fyzikálne inžinierstvo

Autor: Bc. Miroslava Diešková

Názov diplomovej práce:

AB-INITIO ŠTÚDIUM ULTRATENKÝCH ROZHRAŇÍ NA BÁZE Al/AIO<sub>x</sub>/Al

Vedúci diplomovej práce: Ing. Peter Bokes, PhD.

Rok odovzdania: december 2006

Ultratenké rozhrania medzi kovmi na báze AlO<sub>x</sub> predstavujú jedny z najpoužívanejších rozhraní pri konštrukciách Josephsonových spojov a najnovšie aj pri výrobe magnetických tunelových spojov. V našej práci prezentujeme štúdium takýchto rozhraní pomocou ab-initio výpočtov na základe teórie histotového funkcionálu, ich možných lokálnych geometrických vlastností. Výsledky predstavujú komplementárnu informáciu k experimentálnym výsledkom, dosiahnutých pri sledovaní ultratenkých AlO<sub>x</sub> rozhraní. V práci identifikujeme dve možné štruktúry, ktoré charakterizujeme na základe energie rozhrania a ich transmisných charakteristík vyplývajúcich z lokálnej hustoty stavov.

## Annotation

Slovak University of Technology in Bratislava

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND INFORMATION TECHNOLOGY

Degree Course: Physical engineering

Author: Bc. Miroslava Diešková

Title of the diploma thesis:

AB-INITIO STUDY OF ULTRA-THIN INTERFACES BASED ON Al/AlO<sub>x</sub>/Al

Supervisor: Ing. Peter Bokes, PhD.

Year of the submission: December 2006

Interfaces between metals based on AlO<sub>x</sub> represent the most popular basis for Josephson junctions or, more recently, also for junctions exhibiting substantial tunneling magneto-resistance. We have performed a computational study of possible local geometric structures of such interfaces at the ab-initio DFT/GGA level of approximation to complement recent experimental data on ultra-thin AlO<sub>x</sub>-based interfaces. We present two competing structures that we characterize with their interface energies and with their transmission characteristics based on LDOS.

## **Vyhlásenie**

Podpísaná čestne vyhlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne. Použila som len literatúru, ktorú uvádzam v zozname.

V Bratislave dňa



## **Poďakovanie**

Touto cestou by som chcela poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Petrovi Bokesovi, PhD., a taktiež môjmu otcovi za cenné rady a usmernenie. Ďakujem aj pracovisku CCMS na Katedere fyziky, FEI STU, za poskytnutie výpočtového času.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Prehľad súčasného stavu z pohľadu ultratenkých rozhraní <math>Al/AlO_x/Al</math></b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Modelovanie pomocou teórie hustotového funkcionálu</b>	<b>13</b>
2.1	Riešenie Kohn-Shamovych rovníc . . . . .	14
2.2	Použitie pseudopotenciálov v DFT . . . . .	19
2.2.1	Koncepcia pseudopotenciálu . . . . .	20
2.3	Rovinné vlny . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Ultratenké rozhrania na báze <math>Al/AlO_x/Al</math></b>	<b>26</b>
3.1	Geometrická charakterizácia ultratenkého rozhrania na báze $Al/AlO_x/Al$ . . . . .	27
3.2	Voľba technických parametrov . . . . .	31
3.2.1	Voľba pseudopotenciálu . . . . .	32
3.2.2	Konvergenčné kritériá . . . . .	35
3.3	Relatívna energetická stabilita rozhrania na báze $Al/AlO_x/Al$	39
<b>4</b>	<b>Lokálna hustota stavov pre <math>Al/AlO_x/Al</math></b>	<b>43</b>
4.1	Zavedenie pojmu lokálna hustota stavov . . . . .	44
4.2	Konvergenca lokálnej hustoty stavov . . . . .	46
4.3	Kvalitatívna analýza transmisných charakteristík . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Záver</b>	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>Prílohy</b>	<b>57</b>

<b>A</b>	<b>Vzorkovanie <math>k</math> priestoru</b>	<b>58</b>
<b>B</b>	<b>Technické parametre</b>	<b>60</b>



## Úvod

V dnešnej dobe neexistujú experimenty, ktoré by dokázali detailne popísať geometrickú štruktúru ultratenkých rozhraní medzi kovovými elektródami. Existujú len nepriame informácie o geometrickom usporiadaní ako je napríklad hrúbka rozhrania alebo stechiometria rozhrania[1, 2]. Zaujímajú nás atomárne usporiadanie na krátke vzdialenosti, ktoré je determinujúce pre transportné charakteristiky spojov, v kontexte s doterajšími experimentálnymi údajmi. Zaoberáme sa preferenciou vzniku daného typu rozhrania na základe vonkajších vplyvov, ako je rozdiel vo výstupnej práci elektród, medzi ktorými sa rozhranie nachádza. Ďalej sa zaujímate o lokálnu hustotu stavov pre kvalitatívnu diskusiu transportných vlastností cez takéto rozhrania. Z pragmatických dôvodov musí byť systém pre ab-initio výpočty dostatočne malý. Napriek tomu tieto výpočty tvoria základ pre menej presné metódy, kde je možné uvažovať systémy s väčším počtom atómov, a tak reálnejšie popísať skutočné rozhrania, typicky sa vyskytujúce v bežných tunelových spojoch. Cieľom tejto práce je popísať vlastnosti, ktoré platia len lokálne v reálnych rozhraniach. Toto všetko by malo viesť ku komplexnému pochopeniu ultratenkých rozhraní na báze  $Al/AlO_x/Al$  štruktúry.

Centrálnym výsledkom tejto práce je identifikácia dvoch štruktúr, *symetrickej* a *antisymetrickej*, a výpočet ich energetických stabilit. Navyiac pre účely kvalitatívnej diskusie transportných vlastností odpovedajúcich rozhraní bola spočítaná priestorovo rozlíšená lokálna hustota stavov. Časť výsledkov prezentovaná v tejto práci je zaslaná na publikovanie v Surface Science

[3].

Štruktúra predkladanej práce je nasledovná: prvá kapitola poskytuje prehľad najnovších experimentálnych a teoretických prác z oblasti výskumu ultratenkých rozhraní  $AlO_x$ .

$Al/AlO_x/Al$  štruktúra predstavuje mnohočasticový, a teda aj mnohoelektrónový systém. Pre jeho ab-initio modelovanie sme sa rozhodli použiť programový balík ABINIT, ktorý predstavuje implementáciu DFT (*Density Functional Theory*) v báze rovinných vln. Preto druhú kapitolu venujeme práve popisu teórie DFT, prechodu do bázy rovinných vln a použitiu pseudopotenciálov.

Tretiu kapitolu venujeme geometrickému popisu skúmaných rozhraní, porovnaniu celkových energií na plochu rozhrania štruktúr s rôznym počtom atómov a voľbe technických parametrov, potrebných pre výpočty v programe ABINIT.

Posledná kapitola bude pojednávať o lokálnej hustote stavov v skúmaných rozhraniach, ktorá vedie ku kvalitatívnemu zhodnoteniu transportných vlastností rozhraní.

# 1 Prehľad súčasného stavu z pohľadu ultratenkých rozhraní $Al/AlO_x/Al$

Oxidy hliníka ( $AlO_x$ ) sú momentálne veľmi často skúmanými materiálmi vďaka svojmu širokému rozsahu aplikácií. Používajú sa ako ochranné vrstvy kovového hliníka proti korózii, ktorých hrúbka dosahuje rádovo niekoľko  $nm$ . Do budúcnosti sa  $AlO_x$  javí ako sľubná náhrada  $SiO_2$  v mikroelektronických prvkoch pri ich miniaturizácii [4]. V neposlednom rade sa ultratenké rozhrania  $AlO_x$  využívajú v mikroelektronike ako  $M/I/M$  (*kov/izolant/kov*) tunelové spoje pre senzorové a kvantové výpočtové aplikácie.

Vytvorenie výkonnejších Josephsonových spojov a magnetických tunelovacích spojov, ktoré sú založené na princípe  $AlO_x$  tunelovacej bariéry, veľmi významne závisí od kvality rozhrania  $M/AlO_x/M$ . Je nevyhnutné vyrábať vysoko transparentné, t.j. ultratenké rozhrania ( $< 1 nm$ ), aby sa dosiahli vysoké kritické tunelovacie prúdy. Snaha je vytvárať dobre definované rozhrania s nízkou hustotou defektov, čím sa redukuje  $1/f$  šum, teda sa stabilizuje tunelovací prúd.

V poslednom období sú pokusy určiť vlastnosti tunelovacích bariér. Gloos *a spol.*[1] sa zaoberali rastom ultratenkých tunelovacích bariér a objavili silnú závislosť výšky bariéry od jej hrúbky. Rippard *a spol.*[5] študovali vlastnosti transmisného spektra tunelovacích bariér v závislosti od oxidácie hliníka. Tan *a spol.*[2] poukazujú na existenciu rôznych stechiometrií  $AlO_x$ . Nominálna stechiometria oxidu je  $x \sim 1.0$  a vplyvom napr. rozdielnej výstupnej práce hornej elektródy dôjde ku zmene stechiometrie  $x \sim 1.2$ .

Dôležitým procesom pri vytváraní rozhraní je oxidácia povrchu hliníka. V tejto oblasti bolo urobených množstvo teoretických štúdií, keďže je tento proces významný aj pri pasivácii kovového hliníka. V našej práci sme vychádzali z článku Jenisonna *a spol.* [6], v ktorom sa zaoberajú oxidáciou povrchu  $Al$  (111) z pohľadu modelovania. Hrúbka výsledného oxidu bola  $d \sim 0.5 \text{ nm}$ . Gloos *a spol.* skutočne experimentálne určili rozhrania, ktorých hrúbka sa pohybovala okolo  $d \sim 0.54 \text{ nm}$ , čo odpovedá približne dvom kyslíkovým vrstvám (jedna  $O$  vrstva  $d \sim 0.38 \text{ nm}$ ). Preto bol použitý povrch (111), ktorý navrhol Jenisonn, ako základ pre vytvorenie ultratenkého rozhrania [7] pre naše výpočty.

## 2 Modelovanie pomocou teórie hustotového funkcionálu

Teória hustotového funkcionálu (DFT - Density Functional Theory) je dnes najrozšírenejšou metódou na výpočet elektrónovej štruktúry vďaka konštrukcii, ktorú v roku 1965 navrhli Kohn a Sham [8]: nahradíť zložitý mnohočasticový systém interagujúcich častíc iným pomocným problémom nezávislých častíc, ktorý sa dá riešiť jednoduchšie.

Tejto konštrukcii dva teorémy, ktoré ako prví dokázali Hohenberg a Kohn [9] a tvoria základ DFT. Dôsledkom týchto teorémov je, že všetky vlastnosti systému sú jedno jednoznačne určené hustotou elektrónov v základnom stave  $n_0(\vec{r})$  a na určenie presnej hodnoty energie a hustoty elektrónov v základnom stave by bolo postačujúce poznať *univerzálny funkcionál* energie  $E[n]$ , ktorý je všeobecne platný pre atómy, molekuly a tuhé látky. Tento funkcionál práve minimalizuje hustota základného stavu  $n_0(\vec{r})$ .

Kohn-Shamova konštrukcia predpokladá, že môžeme nájsť takú elektrónovú hustotu základného stavu neinteragujúcich častíc, ktorá odpovedá hustote základného stavu pre nami hľadaný systém interagujúcich častíc. To vedie k rovniciam nezávislých častíc neinteragujúceho systému, kde mnohočasticové efekty sú zahrnuté vo *výmennno-korelačnom funkcionály hustoty*. Potom riešením rovníc nájdeme základný stav a energiu interagujúceho systému s presnosťou na aproximáciu *výmennno-korelačného funkcionálu*[10].

## 2.1 Riešenie Kohn-Shamovych rovníc

Snahou je riešiť Kohn-Shamove rovnice [11] (použité sú Hartreeho atómové jednotky, kde  $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ )

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) . \quad (1)$$

Označenie  $v_{KS}[n]$  znamená, že Kohn-Shamov potenciál má funkcionálnu závislosť od elektrónovej hustoty  $n$ , ktorú definujeme pomocou Kohn-Shamovych vlnových funkcií nasledovne

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{OCC} |\varphi_i(\vec{r})|^2 . \quad (2)$$

Potenciál  $v_{KS}$  je definovaný ako súčet vonkajšieho potenciálu (zvyčajne je spôsobený pôsobením jadier), klasického Hartreeho potenciálu a výmenno-korelačného (*eXchange-Correlation*) potenciálu, teda

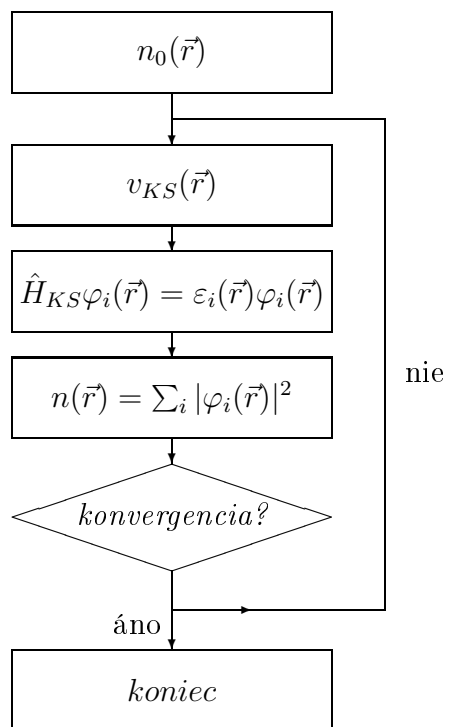
$$v_{KS}[n](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[n](\vec{r}) + v_{xc}[n](\vec{r}) . \quad (3)$$

Vzhľadom na funkcionálnu závislosť od  $n$  tvoria tieto rovnice súbor nelineárnych navzájom viazaných rovníc. Štandardný spôsob, akým postupovať, je selfkonzistentne riešiť Kohn-Shamove rovnice pomocou iterácií, čo je znázornené na obr.1.

Obvykle sa proces iterácií štartuje z nejakej modelovej hustoty  $n_0(\vec{r})$ , avšak v zásade to môže byť ľubovoľná kladná funkcia normovaná na celkový počet elektrónov  $N$ , platí

$$\int d^3r n_0(\vec{r}) = N . \quad (4)$$

Vhodná voľba  $n_0(\vec{r})$  však môže konvergenciu značne urýchliť.



Obrázok 1: Schéma zobrazujúca selfkonzistentné riešenie Kohn-Shamovych rovníc. Zdroj [11]

V ďalšom kroku sa vyčíslí Kohn-Shamov potenciál. Každý z členov sa vyčísluje samostatne a predstavuje osobitný problém.

Externý potenciál zväčša predstavuje vplyv okolitých jadier, typicky je to suma potenciálov jadier centrovaných na polohy atómov, teda

$$v_{ext} = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) , \quad (5)$$

kde  $v_{\alpha}$  je priamo Coulombická atrakcia medzi jadrom a elektrónmi,  $v_{\alpha}(\vec{r}) = -\frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}|}$ , kde  $Z_{\alpha}$  predstavuje atómové číslo. V iných prípadoch môže byť externý potenciál, spôsobený jadrom, nahradený pseudopotenciálom.

Ďalším členom je klasický Hartreeho potenciál

$$v_{Hartree}(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (6)$$

Nakoniec je to výmenno-korelačný potenciál, ktorý sa formálne definuje ako funkcionálna derivácia výmenno-korelačnej energie

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} . \quad (7)$$

Ak by sme poznali exaktnú závislosť  $E_{XC}$  od elektrónovej hustoty  $n$ , potom by sme vedeli určiť skutočnú hodnotu energie základného stavu a hustoty mnohoelektrónového systému v základnom stave. V skutočnosti sa tento funkcionál aproximuje. Do dnešného dňa bolo publikované veľké množstvo aproximácií [12]. Prvou a najjednoduchšou je aproximácia lokálnej hustoty (LDA - Local Density Approximation), pre ktorú platí

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r \varepsilon^{HEG}(n)|_{n=n(\vec{r})} , \quad v_{XC}^{LDA}[n](\vec{r}) = \frac{d}{dn} \varepsilon^{HEG}(n)|_{n=n(\vec{r})} , \quad (8)$$

kde  $\varepsilon^{HEG}(n)$  je výmenno-korelačná energia homogénneho elektrónového plynu (HEG - Homogeneous Electron Gas) v jednotkovom objeme s konštantnou



hustotou  $n = n(\vec{r})$ . Treba poznamenať, že  $\varepsilon^{HEG}(n)$  je obyčajnou funkciou hustoty a táto závislosť je dnes dobre známa[13].

Úspech LDA neskôr viedol k vytvoreniu zovšeobecnenej gradientnej aproximácie (GGA - Generalized Gradient Approximation). V tomto prípade nezávisí výmenno-korelačný funkcionál len od hustoty  $n$ , ale aj od jej gradientu  $\nabla n$

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r \varepsilon(n, \nabla n) . \quad (9)$$

Po získaní Kohn-Shamoveho potenciálu môžeme riešiť rovnicu (1). Naším cieľom je nájsť  $N/2$  najnižších vlastných stavov hamiltoniánu  $\hat{H}_{KS}$ . Snahou je diagonalizovať  $\hat{H}_{KS}$ , čo je časovo najnáročnejší proces. V prípade iteratívnych metód nie je nutné zapisovať celý hamiltonián.

Ak teda poznáme  $N/2$  najnižších vlastných stavov, môžeme určiť elektrónovú hustotu  $n$  zo vzťahu (2).

Ak je splnená podmienka konvergencie, napr. rozdiel celkových energií, tak je selfkonzistentný cyklus zastavený.

Na konci výpočtu sa vyčísluje celková energia

$$E_{tot} = T_S[n] + \int d^3r n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) + U[n] + E_{XC}[n] , \quad (10)$$

kde  $T_S[n]$  je kinetická energia neinteragujúcich elektrónov, pre ktorú platí

$$T_S[n] = - \sum_i^{OCC} \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) . \quad (11)$$

Druhý člen predstavuje interakcie elektrónov s externým potenciálom. Tretí člen je Hartreeho interakcia elektrónovej hustoty

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (12)$$

Posledný člen predstavuje výmenno-korelačnú energiu.

Vzťah (10) sa dá vyjadriť na základe Kohn-Shamovej rovnice (1) zapísať v tvare

$$E_{tot} = \sum_i^{OCC} \varepsilon_i - \int d^3r \left[ \frac{1}{2} v_{Hartree} + v_{XC}(\vec{r}) \right] n(\vec{r}) + E_{XC}[n]. \quad (13)$$

To nám umožňuje efektívne využiť predchádzajúci výpočet. Pri geometrickej optimalizácii alebo dynamike jadier je potrebné ku tomuto vzťahu ešte pripočítať Coulombickú repulziu iónov

$$E_{II} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (14)$$

Všetky mnohočasticové efekty sú zahrnuté v členoch  $U[n]$  a  $E_{XC}[n]$ . Výmenno-korelačná energia tvorí často len malú časť z celkovej energii atómu, molekuly, či kryštálu, avšak jej príspevok je typicky 100% a viac ku chemickej väzbe alebo atomizačnej energii.  $E_{XC}[n]$  je v podstate akési lepidlo, bez ktorého by boli atómy viazané slabšie, ak vôbec. Je preto dôležité  $E_{XC}[n]$  vhodne zvoliť.

## 2.2 Použitie pseudopotenciálov v DFT

Zvyčajne sa zaujímate o malé zmeny celkovej energie, ktoré sú spojené s preusporiadaním valenčných elektrónov, kde v podstate vnútorné elektróny nehrajú žiadnu rolu. V týchto prípadoch možno potenciál v blízkosti jadra nahraďiť pseudopotenciálom. Hlavným dôvodom použitia pseudopotenciálov je však odstránenie silného potenciálu spôsobeného jadrami, ktoré silno na seba viažu vnútorné elektróny.

Pre pseudopotenciály je dôležitá tzv. transferabilita [14], to znamená, že pseudopotenciály, ktoré sú generované pre atómy môžu byť následne použité aj na výpočty vyplývajúce z vlastností valenčných elektrónov v molekulách alebo tuhých látkach, keďže stavy v okolí jadra zostávajú prakticky nezmenené.

Použitie pseudopotenciálov je výhodné najmä z týchto dôvodov:

- Zmenšuje sa počet elektrónov vo výpočtoch.
- Vlnová funkcia sa nahrádza pseudo vlnovou funkciou, ktorá neobsahuje prudké oscilácie, ktoré sú dôsledkom toho, že orbitály valenčných elektrónov musia byť ortogonálne ku orbitálom od vnútorných elektrónov.

Oba tieto dôvody vedú ku značnému zrýchleniu výpočtov.

V prípade použitia pseudopotenciálov stráca význam celková energia systému, keďže neuvažujeme stavy spojené s vnútornými elektrónmi, opodstatnený je len rozdiel celkových energií.

### 2.2.1 Konceptia pseudopotenciálu

Majme vlnové funkcie odpovedajúce vlastným stavom pre valenčné elektróny a pre elektróny v blízkosti jadra (core), môžeme teda písať Schrödingerovu rovnicu

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (15)$$

kde  $n=v, c$ . Vyjadrime si orbitály pre valenčné elektróny ako súčet vlnovej funkcie, ktorá nie je prudko oscilujúca (túto budeme nazývať pseudo vlnová funkcia) a oscilujúcu funkciu, ktorú rozvinieme v báze jadrových vlastných stavov, potom

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv}|\psi_c\rangle, \quad (16)$$

Keďže valenčné a jadrové orbitály sú navzájom ortogonálne, a zároveň jadrové orbitály sú ortonormálne, čiže

$$\langle\psi_c|\psi_v\rangle = 0; \quad \langle\psi_{c'}|\psi_c\rangle = \delta_{c'c}, \quad (17)$$

platí, že

$$\alpha_{cv} = -\langle\psi_c|\varphi_v\rangle. \quad (18)$$

Cieľom je, aby vlastné energie odpovedajúce valenčným orbitálom vo voľnom jadre boli rovnaké aj pre pseudo vlnové funkcie, ktoré prudko neoscilujú. Potom Schrödingerova rovnica pre  $|\varphi_v\rangle$  vyzerá nasledovne

$$\hat{H}'|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle, \quad (19)$$

kde

$$\hat{H}'(E) = \hat{H} + \sum_c (E - E_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (20)$$

a predstavuje pseudohamiltonián, ktorý závisí od energie stavu, ktorý hľadáme. Z neho si môžeme následne odvodiť pseudopotenciál

$$\hat{w}(E) = \hat{v} + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| . \quad (21)$$

Keďže  $(E - E_c)$  je vždy kladné, potom druhý člen predstavuje repulzný potenciál. Teda potenciál  $\hat{w}$  je oveľa slabší ako pôvodný potenciál  $\hat{v}$  a predstavuje oveľa komplikovanejší nelokálny operátor. Navyše "hladké" pseudo vlnové funkcie  $|\varphi_v\rangle$  nie sú ortonormálne, keďže úplná vlnová funkcia pre valenčné elektróny  $\psi_v$  obsahuje sumu cez jadrové orbitály (tento problém je odstránený v normu zachovávajúcich (*norm conserving*) pseudopotenciáloch).

Na to aby, sa dal určiť pseudopotenciál je nutné najskôr urobiť výpočet, kde sa uvažujú všetky elektróny pre voľný atóm, z neho získať vlastné stavy a následne skonštruovať pseudopotenciál.

## 2.3 Rovinné vlny

Pri výpočte celkovej energie v tuhých látkach je veľmi výhodné využiť rozvoj Kohn-Shamových vlnových funkcií do diskkrétnej bázy rovinných vln z dôvodu periodicity kryštálu. To je možné aj v prípade konečných systémov, ako sú atómy, molekuly alebo klastre, ak uvažujeme aproximáciu *supercely*. V tomto priblížení je konečný systém umiestnený do *jednotkovej* cely fiktívneho kryštálu. Tá musí byť dostatočne veľká, aby sa zabránilo interakcii medzi konečným systémom v *jednotkových* celách.

Rozvoj vlastných stavov do bázy rovinných vln je tiež vhodný najmä vtedy, keď potenciály a vlnové funkcie prudko neoscilujú. Je tomu tak aj v prípade použitia pseudopotenciálov, kedy vlnová funkcia prudko neosciluje v okolí jadra. To nám umožňuje rozvinúť vlnové funkcie pomocou oveľa menšej bázy rovinných vln. Potom je externý potenciál  $v_{ext}$  súčtom pseudopotenciálov od všetkých atómov v systéme. Ak je atóm  $\alpha$  umiestnený v *jednotkovej cele*  $\vec{\tau}_\alpha$  a prislúcha mu pseudopotenciál  $w_\alpha(\vec{r}, \vec{r}')$ , potom externý potenciál zapíšeme v tvare

$$w(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j,\alpha} w_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{\tau}_\alpha, \vec{r}' - \vec{R}_j - \vec{\tau}_\alpha) , \quad (22)$$

kde  $\vec{R}_j$  sú vektory mriežky. Pseudopotenciál uvažujeme ako nelokálny, potom druhý člen pravej strany vo vzťahu (10) prejde do tvaru

$$\int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \longrightarrow \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r' \varphi_i^* w(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_i . \quad (23)$$

Podľa Blochovho teorému môžeme Kohn-Shamove vlnové funkcie napísať ako

$$\varphi_{\vec{k},i}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_m c_{m,i}(\vec{k}) e^{i\vec{G}_m\cdot\vec{r}} , \quad (24)$$

kde  $\vec{k}$  je vlnový vektor, index  $i$  označuje pás a  $\vec{G}_m$  sú vektory reciprokej mriežky. Potom Kohn-Shamove energie sú  $\epsilon_i(\vec{k})$  a elektrónová hustota je

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{OCC} \sum_{\vec{k}} \sum_{m,m'} c_{m,i}^*(\vec{k}) c_{m',i}(\vec{k}) e^{i(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \cdot \vec{r}} . \quad (25)$$

Fourierova transformácia hustoty je daná vzťahom

$$n(\vec{G}) = \sum_i^{OCC} \sum_{\vec{k},m} c_{i,\vec{k}}^*(\vec{G}_m - \vec{G}) c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_m) . \quad (26)$$

Sčítovanie cez vlnové vektory  $\vec{k}$  sa uskutočňuje cez všetky vektory Brillouinovej zóny. Ak uvážime priestorové symetrie mriežky, tak potom stačí sčítovať len cez ireducibilnú Brillouinovu zónu.

Kohn-Shamove rovnice v  $k$  priestore majú nasledovný tvar

$$\sum_{m'} \hat{H}_{m,m'}(\vec{k}) c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_{m'}) = \epsilon_i(\vec{k}) c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_m) , \quad (27)$$

pričom

$$\begin{aligned} \hat{H}_{m,m'} &= \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + w(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{k} + \vec{G}_{m'}) + \\ &+ v_{Hartree}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) + v_{XC}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) , \end{aligned} \quad (28)$$

Kinetickú energiu v reciprokom priestore môžeme písať

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{OCC} \sum_{\vec{k},m} |c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_m)|^2 |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 , \quad (29)$$

a Hartreeho energia je daná vzťahom

$$E_{Hartree} = \frac{\Omega}{2} \sum_m v_{Hartree}(\vec{G}_m) n(\vec{G}_m) . \quad (30)$$

Pre elektrón-iónovú interakciu platí

$$E_{eI} = \sum_i^{OCC} \sum_{\vec{k}} \sum_{m,m'} c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_m) c_{i,\vec{k}}(\vec{G}_{m'}) w(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{k} + \vec{G}_{m'}) . \quad (31)$$

$E_{eI}$  (v dôsledku lokálnej časti pseudopotenciálu) a Hartreeho potenciál v  $\vec{G} = 0$  divergujú, taktiež aj ión-iónová energia diverguje. Avšak suma týchto troch divergentných členov je rovná konštante, ak je systém navonok elektroneutrálny, teda[11]

$$\lim_{\vec{G}_m, \vec{G}_{m'} \rightarrow 0} \left[ \sum_i^{OCC} \sum_{\vec{k}} \sum_{m, m'} c_{i, \vec{k}}^*(\vec{G}_m) c_{i, \vec{k}}(\vec{G}_{m'}) w(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{k} + \vec{G}_{m'}) + \frac{\Omega}{2} \sum_m v_{Hartree}(\vec{G}_m) n(\vec{G}_m) \right] + E_{II} = E_{rep} + E_{Ewald} . \quad (32)$$

Potom celková energia v k priestore je

$$E_{tot} = T + E'_{Hartree} + E'_{eI} + E_{XC} + E_{Ewald} + E_{rep} , \quad (33)$$

kde  $E'_{Hartree}$  a  $E'_{eI}$  neobsahujú divergentné členy.

Keďže v (27) je potrebné robiť diagonalizáciu cez nekonečne veľkú bázu  $m'$  sa pri skutočných výpočtoch uvažuje konečná báza. Určí sa tzv. *cutoff* energia, od ktorej závisí veľkosť bázy rovinných vln, a teda veľkosť matice  $\hat{H}_{m, m'}$  (28). *Cutoff* energia je definovaná ako

$$E_{cut} = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_c|^2 , \quad (34)$$

je to teda maximálna hodnota kinetickej energie, ktorú pre daný systém uvažujeme. Inými slovami, čím menšia je táto energia, tým menšia je báza rovinných vln, teda tým rýchlejší je výpočet. Avšak jej hodnota musí byť zvolená tak, aby zároveň bola hodnota celkovej energie, ktorú sledujeme, dostatočne skonvergovaná.

Ďalším parametrom, ktorý urýchľuje konvergenciu selfkonzistentného riešenia Kohn-Shamových rovníc je *smearing*, ktorý súvisí s rozmazaním ob-



sadených stavov v okolí Fermiho energie. Obsadzovacie čísla sa tak nemenia skokom z 1 na 0 pri prechode cez Fermiho energiu.

*Smearing* je obzvlášť dôležitý pre kovy. Ak by sme poznali presnú Fermiho plochu energie (s čím súvisí spojité spektrum  $k$  bodov v reciprokom priestore), tak by sme toto rozmazanie nebolo nutné uvažovať. Avšak my pri výpočtoch nahrádzame integrál sumáciou cez špeciálne body cez Brilluinovu zónu, potom ak použijeme *smearing*, tak zabránime problémom v dôsledku diskontinuity podintegrálnych funkcií.

### 3 Ultratenké rozhrania na báze $Al/AlO_x/Al$

Ako sme uviedli v úvode, našou snahou je charakterizovať ultratenké rozhrania na báze  $Al/AlO_x/Al$  štruktúry z pohľadu geometrického usporiadania takéhoto systému a na základe relatívnej energetickej stability. Štruktúra  $Al/AlO_x/Al$  predstavuje mnohoelektrónový problém z pohľadu modelovania.

Na všetky výpočty bol použitý kód ABINIT [15]. Je to voľne šíriteľný softvérový balík distribuovaný v rámci licencie GNU General Public Licence. Tento kvantovomechanický balík na princípe DFT, využívajúci bázu rovinných vln, umožňuje výpočet celkovej energie, nábojovej hustoty, elektrónovej štruktúry systémov mnohých elektrónov a jadier. Využívali sme výmenno-korelačný GGA funkcionál Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [16] a pseudopotenciály Fritz-Haber-Institute pre GGA (GGA FHI).

### 3.1 Geometrická charakterizácia ultratenkého rozhrania na báze $Al/AlO_x/Al$

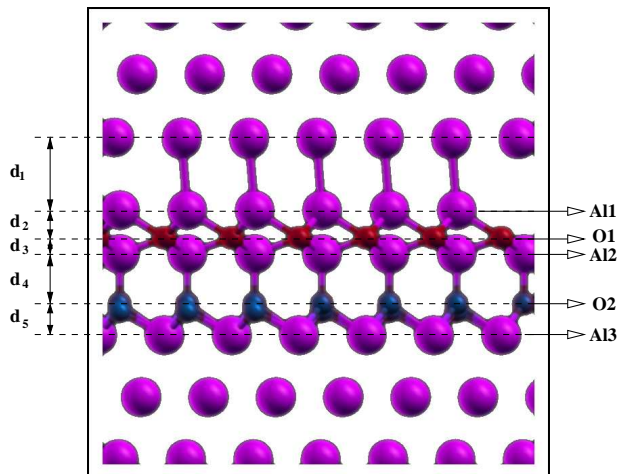
Sledovali sme dva typy geometrického usporiadania rozhraní <sup>1</sup> [7], ktoré sú odvodené z povrchovej *supercely*  $1 \times 1$  ideálneho  $Al$  povrchu  $(1\ 1\ 1)$ . Prvé rozhranie vychádzalo z ultratenkého povrchu na báze  $Al/AlO_x$ , ktorý bol popísaný Jennisonom *et al.* [18, 6]. Povrch obsahoval štyri vrstvy  $Al$   $(1\ 1\ 1)$  a oxidovú vrstvu na jednej strane. Na tento boli postupne nanesené vrstvy objemového hliníka  $Al$   $(1\ 1\ 1)$ , následne geometricky optimalizované molekulárnou dynamikou [7]. Takto získanú štruktúru nazývame *antisymetrickou*, ktorá je znázornená na obr.(2). Táto geometria predstavuje lokálne minimum aj pre väčšiu povrchovú celú  $2 \times 1$ .

Rozhranie *antisymetrickej* štruktúry je tvorené filmom chemisorbovaného kyslíka [19], ktorý úplne pokrýva povrch  $(1\ 1\ 1)$  objemového  $Al$ . (na obr.(2) znázornený ako **O2**). Nad chemisorbovaným kyslíkom sa nachádza vrstva  $Al$  s  $2/3$  pokrytím povrchu  $(1\ 1\ 1)$  (obr.(2) **A12**), ktorá spolu s kyslíkom a ďalšou vrstvou  $Al$  s  $1/3$  pokrytím (obr.(2) **A11**) vytvára oxid  $AlO_x$  so stechiometriou  $x = 1.0$  ( $O_{oxid}/Al_{oxid}$ ). Kyslík vo vnútri oxidu (obr.(2) **O1**) úplne pokrýva povrch  $(1\ 1\ 1)$ . Hrúbku rozhrania v tomto prípade definujeme ako vzdialenosť medzi poslednou vrstvou objemového hliníka (obr.(2) **A13**) a prvou vrstvou hliníka, ktorá má iný počet hliníkov pripadajúci na plochu rozhrania ako objemový  $Al$  (obr.(2) **A11**). Potom je rovná hodnote  $d_{tot}^A = 4.53\text{Å}$ . Ďalšie geometrické údaje týkajúce sa rozhrania udávame v

---

<sup>1</sup>Geometrie pre oba typy rozhraní nám dodal Mgr. Martin Konôpka, PhD. z Katedry fyziky, FEI STU, Bratislava.

nasledujúcej tabuľke (1).

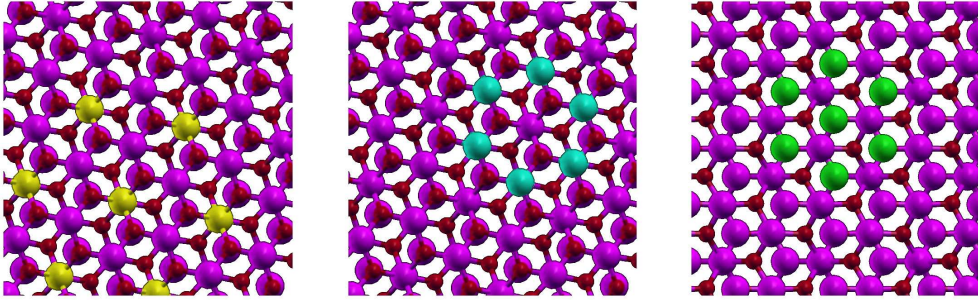


Obrázok 2: *Antisymetrická* štruktúra. **O2** predstavuje chemisorbovaný kyslík, ktorý úplne pokrýva povrch (1 1 1) objemového hliníka **Al3**. **Al1** pokrýva 1/3, **Al2** 2/3 povrchu a **O1** pokrýva úplne povrch.

Na obr.(3) znázorňujeme všetky typy povrchov hliníka, ktoré sa v rozhraní nachádzajú.

Z nedávnych experimentov, ktoré odpublikoval Tan *et al.* [2], je zrejmé, že existuje aj ďalší typ rozhrania. Tieto štruktúry sa odlišujú stechiometriou rozhrania, ktorú v experimente merajú.

Na urýchlenie prehľadávania fázového priestoru sme  $AlO_x$  prekryli zlatom, ktoré je známe svojou kujnosťou, a teda môže ľahšie prehľadávať geometrie. Bolo to možné vďaka tomu, že zlato má veľmi blízku hodnotu mriežkovej konštanty ako hliník. Na to, aby bol zachovaný povrch (1 1 1) bolo nutné pridať do štruktúry ďalšie dva atómy *Au*. Táto bola zoptimalizovaná, následne boli zamenené atómy zlata za atómy hliníka a získala sa nová štruktúra s iným typom rozhrania, ktorú nazývame *symetrická* a je znázornená na

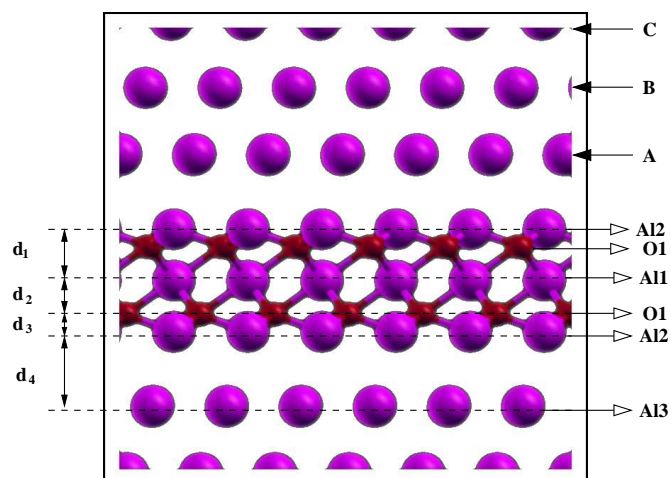


Obrázok 3: Zobrazenie troch typov pokrytia *Al* povrchu (1 1 1). Prvý typ je **A11** s 1/3 pokrytím; druhý **A12** s 2/3 pokrytím, *Al* tvorí hexagonálnu štruktúru bez centrálneho atómu; tretí **A13** s úplným pokrytím, inými slovami objemový hliník s povrchom (1 1 1).

obr.(4). Ďalšou relaxáciou bolo overené, že nové rozhranie je stabilné. Na rozdiel od *antisymetrickej* štruktúry sa v tomto type rozhrania nenachádza monovrstva chemisorbovaného kyslíka. Oxidová vrstva je tvorená vrstvou hliníka **A11**, kyslíka **O1** a vrstvou hliníka **A12**, ktorá je zároveň aj rovinou zrkadlenia. Od tiaľ bol odvodený jej názov. V *antisymetrickej* štruktúre rovnako tvoria **A11**, **O1** a **A12** vrchnú časť oxidu, čo sa dá priamo overiť porovnaním geometrických parametrov a dĺžok väzieb, ktoré sú udané v tabuľke (1). Navyac výsledkom optimalizácie je aj zmena stechiometrie, kde teraz  $x = 6/5 = 1.2$ . Hrúbka rozhrania v tomto prípade je  $d_{tot}^S = 6.08\text{\AA}$ .

	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	d( <b>O2-A13</b> )	d( <b>O1-A12</b> )	d( <b>O1-A11</b> )
A	2.6	1.0	0.59	1.8	1.14	1.9	1.75	1.88
S	1.75	1.16	0.59	2.58	-	-	1.77	1.95

Tabuľka 1: Geometrické parametre a dĺžky väzieb pre *antisymetrickú* (A) a *symetrickú* (S) štruktúru v  $\text{\AA}$ .



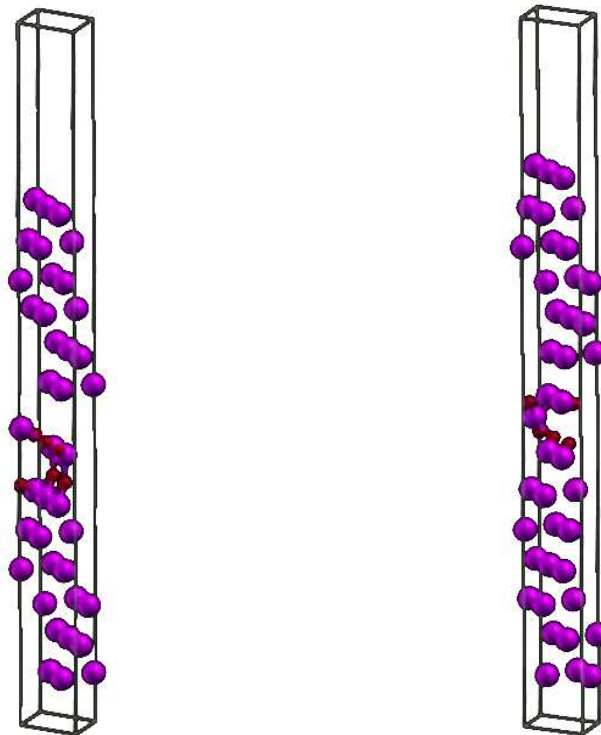
Obrázok 4: Symetrická štruktúra, ktorej rovinu zrkadlenia predstavuje **Al1** s 1/3 pokrytím. Znázornenie rôznych rovín objemového hliníka, A, B, C.

Hodnota stechiometrie pre *symetrické*, resp. pre *antisymetrické* rozhranie je v zhode s experimentálnymi údajmi [2]. V článku popisujú aj dej, ktorý zmenu v stechiometrii spôsobuje, ako *prechod chemisorbovaného kyslíka do oxidovej vrstvy* vplyvom ostreľovania elektrónmi alebo rozdielom medzi výstupnými prácami elektród. Už v roku 1978 Flodström *et al.* [20] popísal tento fakt v prípade *Al* povrchu (1 1 1) vplyvom teploty.

V rámci oboch štruktúr možno získať nové geometrie preusporiadaním vrstiev objemového hliníka. Vytvorili sme dve ďalšie štruktúry, odvodené zo *symetrickej*, ktorej odpovedal usporiadanie vrstiev objemového hliníka CBA/BAC a pre dve nové štruktúry bol ABC/BCA a CAB/BAC. Písmená A,B,C prislúchajú trom rôznym rovinám objemového Al(111) (obr.(4)).

### 3.2 Voľba technických parametrov

Pre obe štruktúry sme uvažovali rovnakú supercelu 1x1 odvodenú z povrchu (1 1 1) objemového hliníka. V prípade *antisymetrickej* štruktúry pripadalo na supercelu celkovo 45 atómov, 6 kyslíkov a 39 hliníkov, pričom objemový hliník tvoril 12 rovín, t.j 36 atómov. V prípade *symetrickej* štruktúre bolo nutné pridať ďalšie dva atómy objemového hliníka kvôli zachovaniu povrchu (1 1 1). Supercela teda obsahovala celkovo 47 atómov, 6 kyslíkov a 41 hliníkov a taktiež objemový hliník tvoril 12 rovín.



Obrázok 5: Rozmiestnenie atómov v supercele *antisymetrickej* a *symetrickej* štruktúry.

### 3.2.1 Voľba pseudopotenciálu

Na začiatku všetkých výpočtov je potrebné si vhodne vybrať pseudopotenciály pre jednotlivé atómy v systéme, na ktorom budeme uskutočňovať výpočty. V našom prípade sa v systéme nachádzali atómy hliníka  $Al$  a kyslíka  $O$ .

Testovali sme tri typy pseudopotenciálov na molekule  $AlO$ , a to konkrétne: Goedecker-Teter-Hütter LDA pseudopotenciál (GTH), Fritz-Haber-Institute LDA pseudopotenciál (FHI) a Fritz-Haber-Institute GGA pseudopotenciál (GGA FHI) [17]. Sledovali sme medziatomárnu vzdialenosť v molekule  $AlO$  a porovnávali sme ju s experimentálnou hodnotou [21]. Výsledky sú znázornené v tabuľke (2).

	medziatomárna vzdialenosť $d[Bohr]$	odchýlka [%]
experiment	1.679	
psp GTH	1.605	4.4
psp FHI	1.585	5.6
psp GGA FHI	1.627	3.1

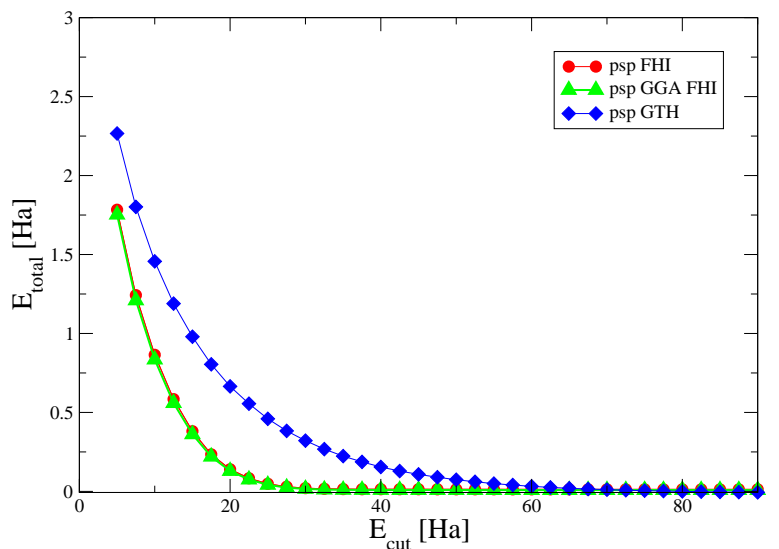
Tabuľka 2: Medziatomárna vzdialenosť v molekule  $AlO$

Ako vidieť, najlepšiu zhodu s experimentálnou hodnotou nám poskytol GGA FHI pseudopotenciál.

Dôležitým konvergenčným parametrom je *cutoff* energia. Porovnávali sme rýchlosť konvergencie celkovej energie  $E_{tot}$  vzhľadom na  $E_{cut}$ . Z grafu(6) vidieť, že v prípade psp GTH je konvergenca dosiahnutá až okolo hodnoty  $E_{cut} = 70 Ha$ . V prípade ďalších dvoch pseudopotenciálov, bola rýchlosť konvergencie podstatne väčšia, a systém je skonvergovaný už pri hodnote



Molekula AlO



Obrázok 6: Konvergencia celkovej energie vzhľadom na *cutoff* energiu pre tri typy pseudopotenciálov.

energie  $E_{cut} = 30 \text{ Ha}$ .

Na základe výsledkov z tabuľky (2) a rýchlosti konvergencie sme si zvolili pseudopotenciál GGA FHI. Výber sme si ešte overili tým, že sme orientačne spočítali dve fragmentačné energie jednej nami sledovanej štruktúry a porovnali s výsledkom, ktorý bol vypočítaný iným typom pseudopotenciálov, Vanderbilt ultrasoft pseudopotenciálmi [7], pomocou výpočtového balíka CASTEP. Porovnanie uvádzame v tabuľke (3).

Na základe týchto výsledkov sme sa rozhodli, že v ďalších našich výpočtoch budeme uvažovať pseudopotenciál GGA FHI.

	ABINIT psp GGA FHI	CASTEP psp Vanderbilt ultrasoft
$E_{frag1}$ [eV]	0.96	1.27
$E_{frag2}$ [eV]	7.18	7.52

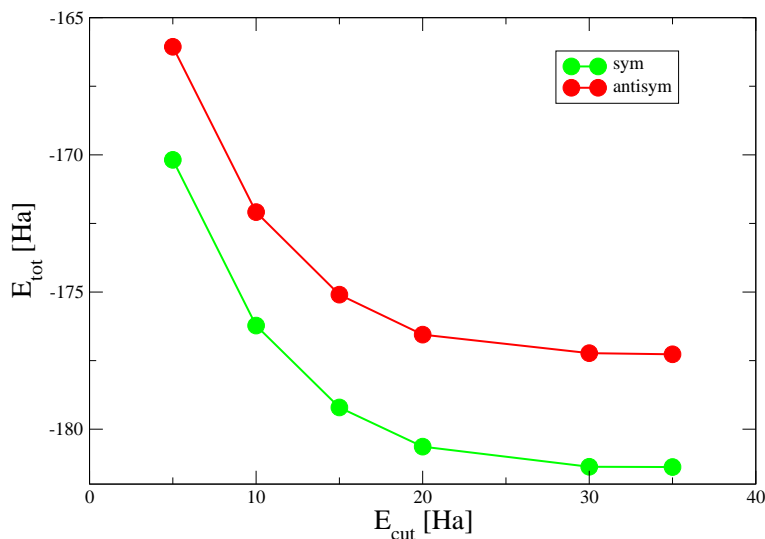
Tabuľka 3: Medziatomárna vzdialenosť v molekule  $AlO$ .

### 3.2.2 Konvergenčné kritériá

Pre výpočet celkovej energie v prípade našich štruktúr bolo nutné:

- určiť konvergenčný parameter *cutoff* energiu  $E_{cut}$ ,
- určiť konvergenčný parameter rozšírenia obsadených stavov *tsmear*,
- zvoliť si vhodnú mriežku a počet  $k$  bodov.

Na začiatku sme si určili hodnotu  $E_{cut}$ , na základe konvergenzie celkovej energie  $E_{tot}$  (graf(7)). Zhodne pre oba typy štruktúr hodnota, kedy môžeme celkovú energiu považovať za skonvergovanú, bola 30  $Ha$ . Takže pri ďalších výpočto



Obrázok 7: Závislosť celkovej energie  $E_{tot}$  od *cutoff* energie  $E_{cut}$  pre dva typy rozhraní.

$Al/AlO_x/Al$  štruktúra je systém ultratenkého rozhrania medzi elektródami  $Al$ , teda z väčšej časti je tvorená kovom. Preto je potrebné pri konvergencii uvažovať aj parameter *tsmear*, ktorý súvisí s rozmazaním obsadených stavov

v okolí Fermiho energie a predsatavuje konvergenčný parameter. Zvýšenie jeho hodnoty urýchľuje konvergenciu, ale zároveň zhoršuje presnosť výpočtov. V ideálnom prípade by hodnota  $tsmear$  mala byť rovná  $0 Ha$ . Preto sa snažíme nájsť optimálnu hodnotu tohto parametra.

Tým, že je naša štruktúra tvorená prevažne hliníkom, tak predpokladáme, že stačí, aby sme sledovali konvergenciu *smearingu* v prípade objemového hliníka. V tabuľke (4) sú vypočítané hodnoty celkovej energie pre rôzne hodnoty  $tsmear$  pre zvolenú mriežku  $k$  bodov.

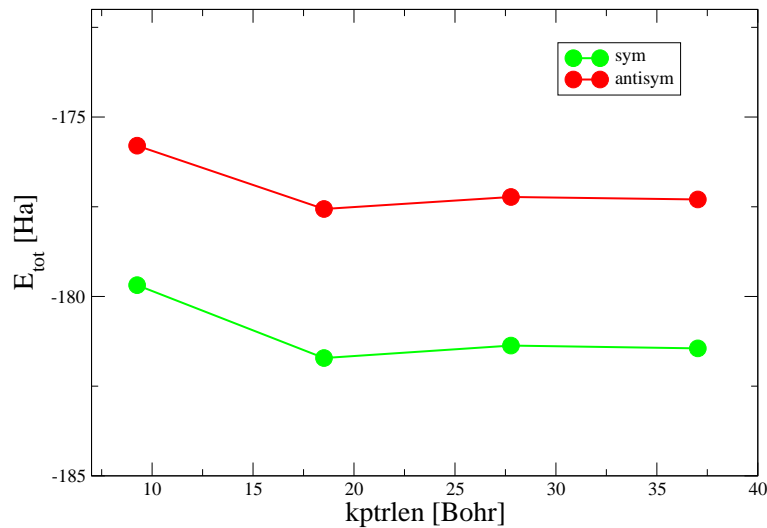
$tsmear [Ha]$	$E_{tot} [Ha]$
0.01	-2.07278
0.005	-2.07251
0.001	-2.07231

Tabuľka 4: Vypočítané hodnoty celkovej energie pre rôzne hodnoty  $tsmear$  v objemovom hliníku.

Celková energia sa len málo mení. V ďalších výpočtoch sme uvažovali najmenšiu hodnotu  $tsmear$  (ak nespomenieme inak), kedy boli výpočty ešte časovo zvládnuteľné.

Výpočtový balík ABINIT poskytuje možnosť návrhu mriežky  $k$  bodov. Ich hustotu a počet v  $k$  priestore (mriežku) určuje symetria *supercely* a parameter  $kptrlen$ , ktorý zadávame, zväčša ako periodicitu fiktívnej mriežky v priamom priestore. Ak by  $kptrlen$  šla do nekonečna, tak potom by medzi  $k$  bodmi boli nekonečne malé vzdialenosti v reciprokom priestore. V takomto prípade by sme dostali presnú hodnotu napríklad elektrónovej hustoty, ktorú

získame integrovaním cez Brillouinovu zónu. Ak však zmenšíme  $kptrlen$ , tak vzdialenosť medzi  $k$  bodmi sa zväčší a musíme nahradiť integrál sumovaním, čím však vnášame do výpočtu hustoty, a teda aj celkovej energie, chybu. Teda, čím väčšia hodnota  $kptrlen$ , tým presnejší výpočet. Sledovali konvergenciu celkovej energie vzhľadom na  $kptrlen$ , čo je znázornené v grafe (8).

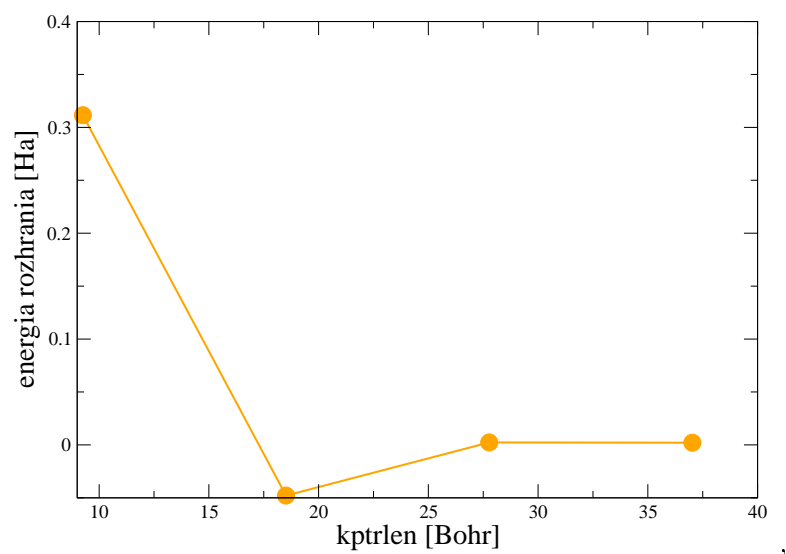


Obrázok 8: Závislosť celkovej energie  $E_{tot}$  od *cutoff* energie  $E_{cut}$  pre dva typy rozhraní.

V ďalších výpočtoch sme pri oboch rozhraniach teda uvažovali hodnotu  $kptrlen = 27.773$  Bohru.

Overili sme aj konvergenciu energie rozhrania  $\Delta E$ , ktorú zdefinujeme v nasledujúcej podkapitole, vzhľadom na parameter  $kptrlen$  (obr.(9)). Na jej základe môžeme tvrdiť, že zvolený počet  $k$  bodov je postačujúci na ur-

čenie energie rozhrania, nakoľko  $\Delta E$  je dokonvergovaná s presnosťou  $\leq 0.06258\text{eV}$ .



Obrázok 9: Konvergencia energie rozhrania vzhľadom na parameter  $k_{ptrlen}$ .

### 3.3 Relatívna energetická stabilita rozhrania na báze

#### $Al/AlO_x/Al$

Štruktúra, ktorá sa s najväčšou pravdepodobnosťou realizuje, je tá ktorá má najnižšiu energiu. Základný stav štruktúry môžeme teda charakterizovať minimálnou energiou rozhrania  $\Delta E$ , ktorú definujeme ako rozdiel celkových energií na plochu rozhrania uvažovaného a referenčného systému.

Keďže sa počet atómov u *antisymetrickej* a *symetrickej* štruktúry líši, nemôžeme jednoduchým spôsobom vypočítať  $\Delta E$ . Počet vrstiev objemového hliníka a počet atómov, prislúchajúcich na jednu vrstvu je v oboch prípadoch rovnaký, tak ako aj počet kyslíkov. Preto rozdiel v počte atómov tvoria hliníky nachádzajúce sa v rozhraní  $AlO_x$ . Predpokladáme, že dva atómy, ktoré sa nachádzajú v symetrickej štruktúre, prešli z objemového hliníka (akéhosi zásobníka) do rozhrania. Preto sme overovali, či vrstvy hliníka nachádzajúce sa nad rozhraním naozaj predstavujú objemový hliník.

V prvom kroku sme vypočítali celkovú energiu pripadajúcu na jeden atóm objemového hliníka  $E_B$ . Nasledovne sme vypočítali celkovú energiu na plochu rozhrania *antisymetrickej* štruktúry po pridaní jednej vrstvy (3 atómov na supercelu) objemového hliníka  $E_{tot}^{A+3}$ . Ak naozaj hliníky nad rozhraním predstavujú objemový hliník, musí platiť

$$E_{tot}^{A+3} = E_{tot}^A + 3E_B , \quad (35)$$

potom

$$\delta = |E_{tot}^{A+3} - (E_{tot}^A + 3E_B)| . \quad (36)$$

Rozdiel  $\delta = 0.01 \text{ eV}$ , teda môžeme pokladať za objemové. Na základe tejto

úvahy môžeme počítať energiu rozhrania  $\Delta E$  ako

$$\Delta E = E_{tot}^S - (E_{tot}^A + 2E_B), \quad (37)$$

pričom  $\delta$  predstavuje numerickú chybu, ktorú vnášame našim priblížením. Výsledná energia rozhrania  $\Delta E = 0.063eV > 0$ , inými slovami *antisymetrická* štruktúra má nepatrne nižšiu energiu a mohla by sa realizovať s vyššou pravdepodobnosťou, to znamená, že pri vyhotovovaní rozhraní by sa lokálne malo častejšie vyskytovať rozhranie s geometriou a elektrónovou štruktúrou *antisymetrické* ako *symetrické* rozhranie. Takáto malá hodnota minimálnej energie rozhrania  $\Delta E$  nasvedčuje aj tomu, že by mohol byť je možný prechod z jednej štruktúry na druhú, ako to popisuje Tan *et al.* [2]. V našom prípade bol tento prechod spôsobený prekrytím povrchu  $Al/AlO_x$  kovom s inou výstupnou prácou, konkrétne zlatom.

Identifikovali sme dva typy rozhraní, pričom ak je horná elektróda tvorená čisto len atómami hliníka, tak je energetiky výhodnejšia *antisymetrická* štruktúra, a ak je tvorená zlatom, tak výhodnejšou je *symetrická* štruktúra. Môžeme predpokladať, že existuje nejaká kritická hodnota výstupnej práce kovu, ktorej odpovedá istý pomer atómov hliníka a zlata v hornej elektróde, kedy by malo nastať preklopenie z jednej štruktúry na druhú. Inými slovami energetické usporiadanie závisí od tohto pomeru.

Je známe, že zlato môže difundovať do hliníka [23] a ako sme spomínali, zlato a hliník majú príbuzné mriežkové konštanty. Na základe týchto skutočností sme predpokladali, že jednoduchou zámennou atómov zlata za hliníky pri zachovaní pôvodnej geometrie by sme našli kritickú hodnotu koncentrácie zlata, kedy je energia rozhrania približne rovná nule.



počet atómov	antisym	antisym + 2 bulk Al	sym	energia rozhrania	
	$E_{tot}^A [Ha]$	$E_{tot}^A + 2E_B [Ha]$	$E_{tot}^S [Ha]$	$\Delta E [Ha]$	$\Delta E [eV]$
0 Al	-734.59006	-738.73474	-738.74593	-0.01119	-0.30449
1 Al	-703.64986	-707.79454	-707.80207	-0.00753	-0.20490
2 Al	-672.69280	-676.83748	-676.85209	-0.01461	-0.39755
1:1 Au:Al	-456.13969	-460.28437	-460.27238	0.01199	0.32626
1:2 Au:Al	-363.20075	-367.34543	-367.33166	0.01377	0.37470
1 Au	-208.23674	-212.38142	-212.37377	0.00765	0.20816

Tabuľka 5: Energie rozhrania pre rôzne pomery počty atómov zlata v hornej elektróde pre obe štruktúry.

Vypočítali sme energie rozhrania pre rôzne pomery počty atómov (tab (5)), pričom sme si zvolili ľubovoľné umiestnenie zlata v hornej elektróde. Z tabuľky vidno, že zmena energie rozhrania s počtom atómov zlata nie je monotónna, a teda nemôžeme odhadnúť kritický pomer. Takýto jednoduchý spôsob analýzy nie je postačujúci. Je to pravdepodobne spôsobené tým, že by bolo potrebné za každým optimalizovať geometrie, čo je časovo veľmi náročné, alebo robiť priemernú hodnotu celkových energií pre daný počet atómov v rôznych polohách, čo je taktiež časovo náročné. Celkový počet možností, ako umiestniť atómy zlata do hornej elektródy je  $2^{16}$ .

Z Tanovho článku ďalej vieme, že štruktúra s  $x = 1.0$  po ostrelovaní nízko-energetickými elektrónmi prechádza na štruktúru so stechiometriou oxidovej vrstvy  $x = 1.2$ , a táto následne spontánne prechádza na pôvodnú štruktúru. To nasvedčuje tomu, že *antisymetrická* štruktúra by mala byť energeticky

výhodnejšia.

Testovali sme aj vplyv usporiadania vrstiev objemového hliníka na energiu rozhrania. Ak energia *symetrickej* štruktúry s usporiadaním vrstiev CBA/BAC predstavuje referenčnú hodnotu, tak potom platí

$$E_{tot}^{ABC/CAB} - E_{tot}^S = 0.1eV , \quad (38)$$

a

$$E_{tot}^{CAB/BAC} - E_{tot}^S = 0.28eV . \quad (39)$$

Rozdiel v energiách je dosť veľký, avšak najnižšiu energiu mala pôvodná symetrická štruktúra.

## 4 Lokálna hustota stavov pre $Al/AlO_x/Al$

Lokálna hustota stavov (LDOS - Local Density of States) je veličina, na základe ktorej môžeme určiť polohu, šírku a výšku efektívnej bariéry pre tunelovanie elektrónov, ktorá je dôsledkom prítomnosti rozhrania v systéme. Charakterizuje transportné vlastnosti takéhoto rozhrania. Sledovali sme LDOS pre obe štruktúry, ktoré sme popísali v predchádzajúcich kapitolách.

Keďže do teraz sme sa zaoberali len integrálnymi veličinami ako je celková energia systému, bolo postačujúce uvažovať nízky počet  $k$  bodov, ktoré nám vzorkujú reciproky priestor (príloha A). Lokálna hustota stavov je lokálno-spektrálna veličina, ktorá je veľmi citlivá práve na toto vzorkovanie. Preto je potrebné uvažovať buď veľa  $k$  bodov alebo väčší systém, ktorý získame pridávaním rovín objemového hliníka. Tým nám však stúpa aj náročnosť na výpočtový čas. Výpočty sú časovo náročné aj z toho dôvodu, že pri určovaní hustoty stavov je potrebné zvoliť prísne konvergenčné kritérium pre vlnové funkcie.

Pre lepšie vystihnutie objemového charakteru hliníka sme neuvažovali vákuum v prípade výpočtov LDOS v *supercele*.

## 4.1 Zavedenie pojmu lokálna hustota stavov

Počet stavov, pripadajúci na danú energiu nazývame hustotou stavov (DOS - Density of States) [22]. Môžeme teda písať

$$\rho^{DOS}(\epsilon) = \sum_i \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) . \quad (40)$$

Je zrejmé, že DOS je veličina, ktorá nám závisí len od energie.

Takto zavedenú veličinu možno ďalej priestorovo analyzovať zavedením lokálnej hustoty stavov (LDOS - Local Density of States), ktorá už nezávisí len od energie, ale aj od miesta. Udáva teda počet stavov v danom mieste. Platí

$$\rho^{LDOS}(\epsilon, \vec{r}) = \sum_i \sum_{\vec{k}} \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) . \quad (41)$$

Na to, aby sme z  $\rho^{LDOS}(\epsilon, \vec{r})$ , prudko oscilujúcej funkcie  $\epsilon$  a  $\vec{r}$ , dokázali vyčítať nejakú relevantnú fyzikálnu informáciu je potrebné LDOS preintegrovať cez fyzikálne motivované intervaly  $\Delta\epsilon$  a  $\Delta z$ . V prípade integrovania cez energiu, interval musí byť dostatočne úzky, aby bolo možné určiť výšku efektívnej bariéry, ale zároveň dostatočne široký, aby sa vylúčili prudké oscilácie. Podobne aj v prípade integrácie cez  $\Delta z$ , interval musí byť dostatočne úzky na to, aby sme mohli identifikovať polohu efektívnej bariéry. Navyše integrujeme ju ešte aj cez plochu rozhrania, keďže nás zaujímajú len vlastnosti v smere kolmom na plochu rozhrania, teda na osi  $z$ . Takto získame veličinu  $\rho_\epsilon^{\epsilon+\Delta\epsilon}(z, z + \Delta z)$ , ktorá nás zaujíma.

Program ABINIT umožňuje získať veličinu

$$\rho^{ABINIT}(\epsilon, \vec{r}) = \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F+\epsilon} d\epsilon' \rho^{LDOS}(\epsilon', \vec{r}) .$$

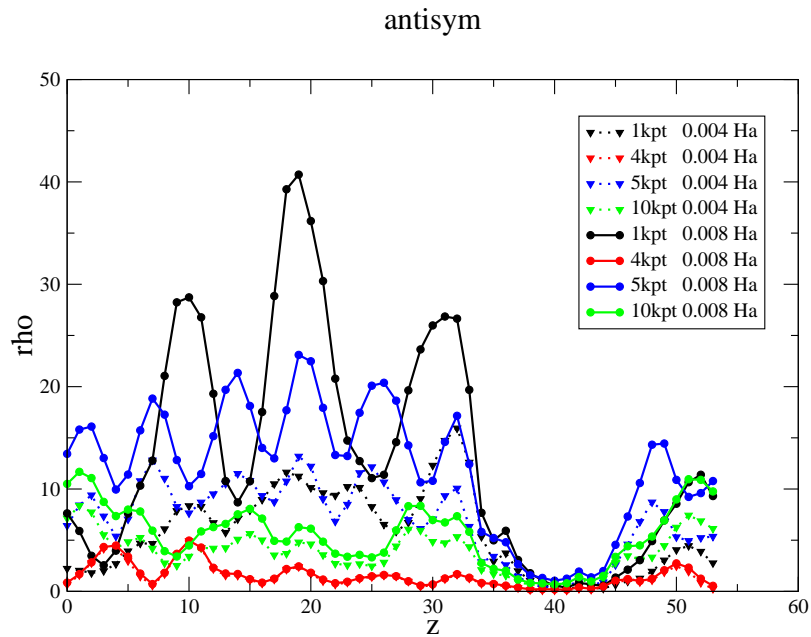
preto bolo potrebné vytvoriť funkčný program v jazyku C, ktorého výstupom je práve  $\rho_\epsilon^{\epsilon+\Delta\epsilon}(z, z + \Delta z)$ . Získali sme ju nasledovne

$$\rho_\epsilon^{\epsilon+\Delta\epsilon}(z, z + \Delta z) = \int dS_{xy} \int_z^{z+\delta z} dz [\rho^{ABINIT}(\epsilon + \Delta\epsilon, \vec{r}) - \rho^{ABINIT}(\epsilon, \vec{r})].$$

Výsledkom je LDOS v určitom intervale pod Fermiho alebo nad Fermiho energiou pre určitý interval polohy na plochu rozhrania. Preto hovoríme, že LDOS v takomto prípade je lokálno-spektrálna veličina.

## 4.2 Konvergencia lokálnej hustoty stavov

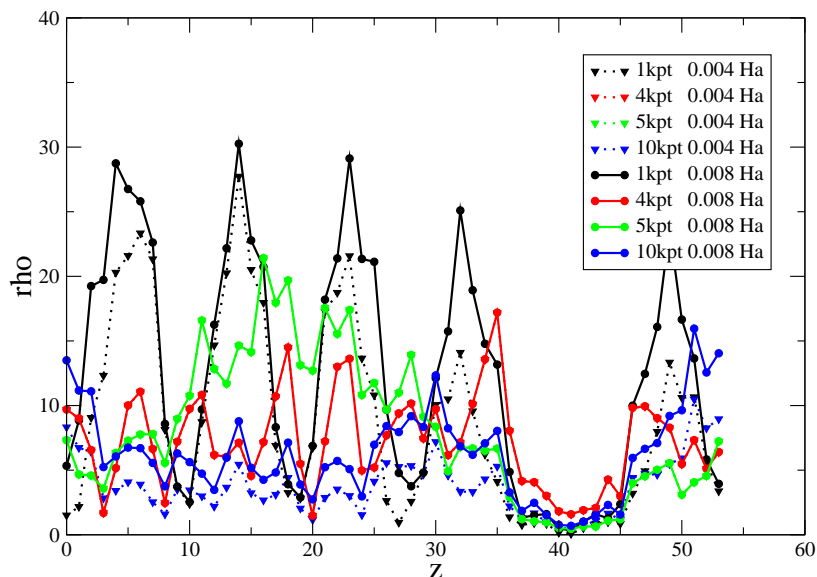
Sledovali sme konvergenciu LDOS v okolí Fermiho energie v závislosti od počtu  $k$  bodov pre 8 rovín objemového hliníka.



Obrázok 10: Lokálna hustota obsadených stavov v závislosti od počtu  $k$  bodov pre ireducibilnú BZ a šírky intervalu energie v *antisymetrickej* štruktúre. Je udávaná v jednotkách a.u.. Súradnica  $z$  znázorňuje interval polohy

Ako vidieť, na grafoch (obr.(10,11)) môžeme identifikovať polohu rozhrania, keďže vieme, že 54 intervalu odpovedá koniec *supercely*. Na rozhraní v blízkosti Fermiho energie je nulová hustota stavov. V oboch prípadoch sa hustota stavov v objemovom hliníku symetrizuje pri zvyšovaní počtu  $k$  bodov. S rozšírením intervalu energie z  $0.004Ha$  (približne  $1eV$ ) na  $0.008Ha$  sa zvýšila pre isté počty  $k$  bodov hustota stavov pripadajúca na interval energie

sym

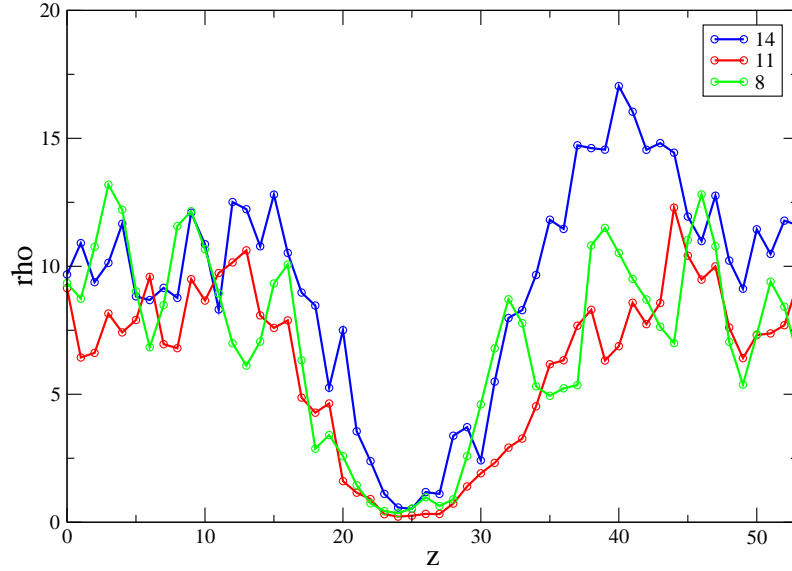


Obrázok 11: Lokálna hustota obsadených stavov v závislosti od počtu  $k$  bodov pre ireducibilnú BZ a šírky intervalu energie v *symetrickej* štruktúre. Je udávaná v jednotkách a.u..

a pre isté počty  $k$  bodov sa prakticky nezmenila. To nám hovorí toľko, že ak sa nezmení LDOS, tak nie je dostatočne dobre navzorkovaný recipročný priestor. V prípade 10  $k$  bodov ireducibilnej BZ sa hustota stavov sa zvýši s rozšírením intervalu a symetrizuje sa v objemovom hliníku.

Ďalej sme sledovali konvergenciu LDOS v závislosti od počtu rovín objemového hliníka pre obe štruktúry (obr.(12,13)), pričom sme uvažovali v oboch prípadoch uvažovali 5 ireducibilných  $k$  bodov (príloha A). Pridávali sme alebo odoberali roviny tak, aby sme mohli štruktúru do seba uzavrieť, t.j. aby sa zachovala postupnosť rovín objemového hliníka. Teda sme uvažovali 8, 11 a 14 rovín.

### antisym

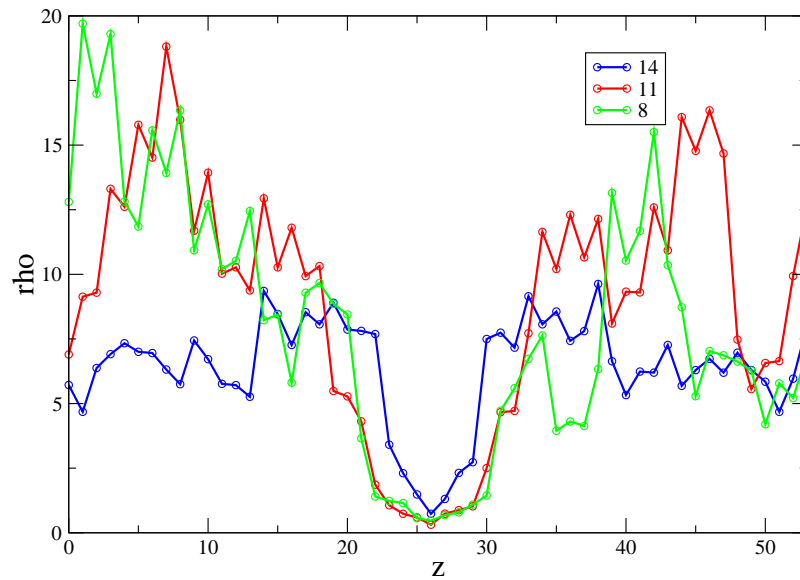


Obrázok 12: Lokálna hustota obsadených stavov v závislosti od počtu rovín, pričom šírka intervalu energie bola  $0.004Ha$  v *antisymetrickej* štruktúre. Je udávaná v jednotkách a.u..

V oboch prípadoch sme pre názornosť stotožnili polohy rozhrania pre rôzne počty rovín. Ako vidieť, v prípade *symetrickej* štruktúry došlo so zvýšením počtu rovín ku symetrizácii LDOS v objemovom hliníku. Čo sa týka *antisymetrickej* štruktúry, tak sa za rozhraním objavuje zvýšená LDOS, ktorá môže byť spôsobená práve nesymetriou rozhrania. V oboch prípadoch však dochádza k spresňovaniu lokalizácie rozhrania.



sym



Obrázok 13: Lokálna hustota obsadených stavov v závislosti od počtu rovín, pričom šírka intervalu energie bola  $0.004Ha$  v *symetrickej* štruktúre. Je udávaná v jednotkách a.u..

### 4.3 Kvalitatívna analýza transmisných charakteristík

Pomocou už spomínaného programu (kap. 4.1), sme získali veličinu  $\rho_\epsilon^{\epsilon+\Delta\epsilon}(z, z + \Delta z)$  (v grafoch pre jednoduchosť píšeme len  $\rho$ ), ktorá nám udáva počet stavov pripadajúcich na interval energie a interval polohy v ploche supercely. Jednotka intervalu energie na grafoch (obr.14,16,15,17) je rovná  $\Delta\epsilon = 0.04Ha$ , teda  $\Delta\epsilon = 1.088eV$ . Kladné hodnoty intervalov energie odpovedajú obsadeným stavom a záporné odpovedajú voľným stavom. Nenulové hodnoty  $\rho$  v záporných intervaloch energie indikujú možnosť prechodu elektrónov cez rozhranie. Inými slovami určujú výšku bariéry, ktorú je potrebné prekonať.

Pre obe štruktúry na základe grafov môžeme identifikovať polohu rozhrania a odhadnúť šírku bariéry. Pre *symetrickú* štruktúru jednotka intervalu polohy  $\Delta z = 0.46\text{\AA}$  a pre *antisymetrickú*  $\Delta z = 0.42\text{\AA}$ . Potom efektívna šírka bariéry je  $\Delta h = 5.56\text{\AA}$  v prípade *symetrickej* štruktúry a  $\Delta h = 5.11\text{\AA}$  pre prípad *antisymetrickej* štruktúry.

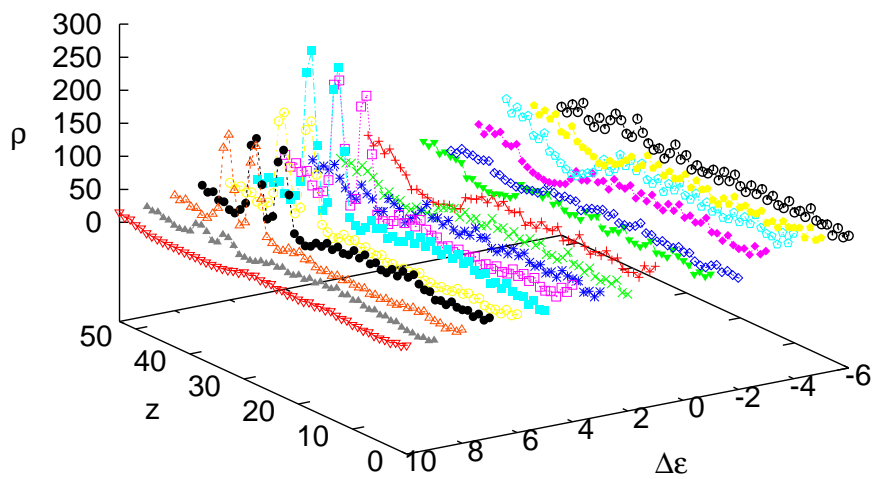
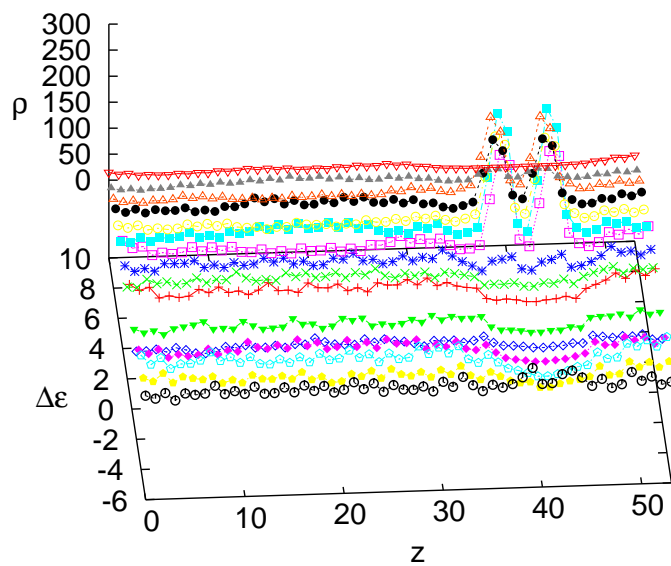
Ako vidieť z grafov, stavy pod Fermiho energiou (kladné hodnoty intervalov) sú lokalizované na kyslíkoch, v prípade *symetrickej* štruktúry sa pri energii približne  $4.3eV$  (obr.14) sa začínajú obsadené stavy lokalizovať a tieto hodnoty sú symetrické vzhľadom na rozhranie. V prípade *antisymetrickej* možno taktiež identifikovať kyslíky v rozhraní, ale amplitúda  $\rho$  pre daný interval energie je na nich je rôzna. Lokalizácia stavov v tomto prípade nastáva pri energii  $5.4eV$  (obr.16), teda nižšie pod Fermiho energiou.

V oboch prípadoch vidieť, že v okolí Fermiho energie je hustota stavov v rozhraní prakticky nulová. V prípade *symetrickej* štruktúry sa v inter-

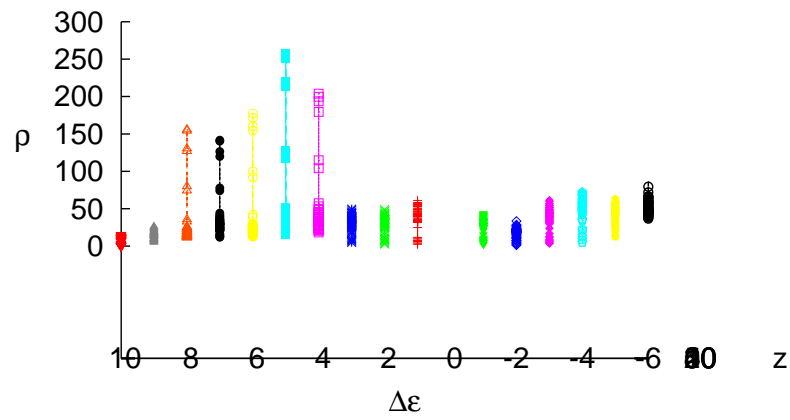
vale okolo  $6.5eV$  (obr.17) nad Fermiho energiou začínajú objavovať aj stavy v rozhraní, ktoré by mohli umožniť prechod elektrónov cez rozhranie. U antisymetrickej štruktúry už v okolí energie  $4.3eV$  (obr.15).

Na základe predchádzajúcich výsledkov sa ukazuje, že efektívne by mala byť užšia a nižšia bariéra v prípade *antisymetrickej* štruktúry, teda by mohla mať lepšie transmisné vlastnosti ako *symetrickej* štruktúra.

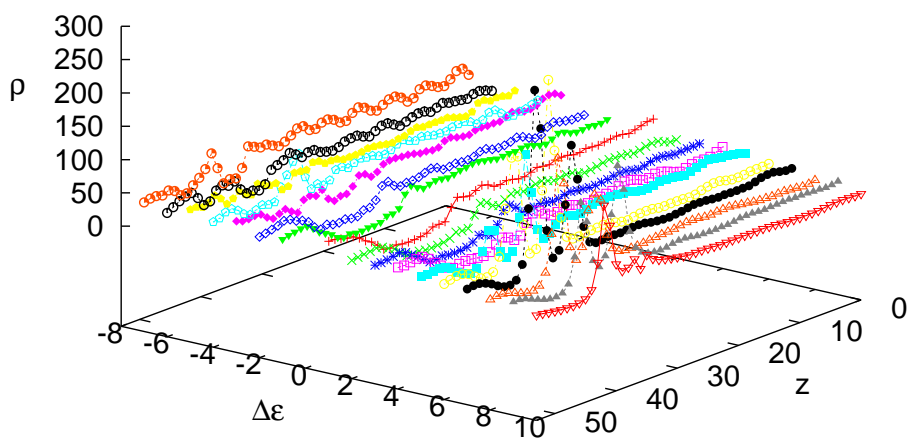
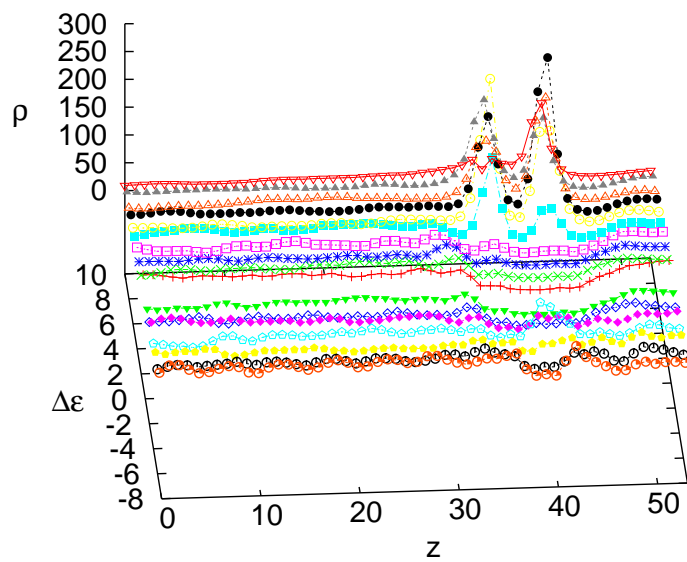
Je potrebné však poznamenať, že toto vyhodnotenie je len kvalitatívne a v budúcnosti bude treba uvažovať viac  $k$  bodov pre výpočty, aby sme lepšie prevzorkovali reciproký priestor. S tým samozrejme súvisí vyššia časová náročnosť výpočtov (príloha B). Pre lepšie identifikovanie šírky bariéry bude taktiež uvažovať viac pásov, čomu taktiež odpovedá viac času na výpočty.



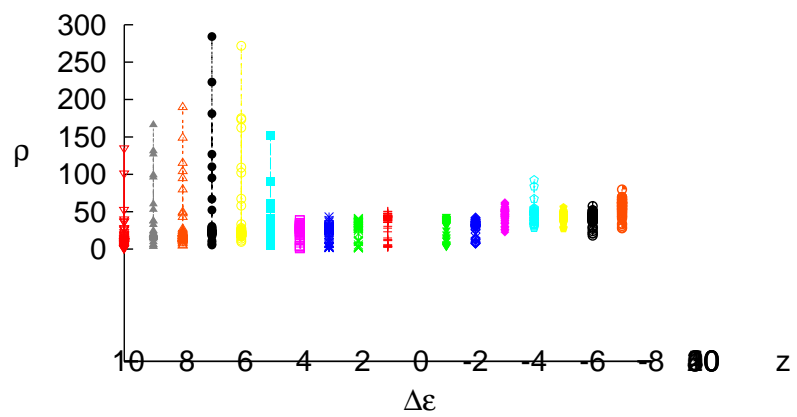
Obrázok 14: Symetrická štruktúra



Obrázok 15: Symetrická štruktúra



Obrázok 16: Antisymetrická štruktúra



Obrázok 17: Antisymetrická štruktúra

## 5 Záver

- V tejto práci sme sledovali geometrické usporiadania ultratenkých rozhraní na báze  $Al/AlO_x/Al$  štruktúry. Boli identifikované dve usporiadania, *antisymetrické* s chemisorbovaným kyslíkom a *symetrické*. Líšili sa hrúbkou rozhrania, pričom  $d_{tot}^A = 4.53\text{\AA}$  a  $d_{tot}^S = 6.08\text{\AA}$ . Princiálny rozdiel sa objavil v stechiometrii, kde *antisymetrická* mala  $x = 1$  a *symetrická*  $x = 1.2$ .
- Podarilo sa nám porovnať energie na plochu rozhrania pre tieto dve štruktúry, ktoré sa líšia počtom atómov. Líšili sa len o  $\Delta E = 0.063\text{eV}$ , pričom preferovanou štruktúrou bola *antisymetrická*, čo je v zhode s experimentálnymi údajmi
- Zmenou výstupnej práce kovu hornej elektródy, teda prekrytím rozhrania zlatou elektródou sa favorizácia rozhrania zmení a stabilnejšou sa stáva *symetrická* štruktúra. Tie výsledky sú taktiež v zhode s experimentom a nasvedčujú tomu, že je možné prepínanie dvoch typov rozhraní vplyvom zmeny výstupnej práce hornej elektródy. V budúcnosti je však potrebné ešte dôkladnejšie preskúmať energetickú stabilitu rozhraní v závislosti od počtu atómov zlata v hornej elektróde.
- Na základe lokálnej hustoty stavov sa nám podarilo kvalitatívne zhodnotiť transmisné charakteristiky, kde bariéra v dôsledku prítomnosti rozhrania je nižšia a užšia v prípade *antisymetrickej* štruktúry. V budúcnosti bude treba uvažovať viac  $k$  bodov pre výpočty, aby sme lepšie prevzorkovali reciproký priestor.



## 6 Prílohy

## A Vzorkovanie $k$ priestoru

Vo vstupnom súbore je vždy nutné zadať mriežku  $k$  bodov v reciprokom priestore. Ako sme spomínali v podkapitole o voľbe technických parametrov, ABINIT nám môže poskytnúť návrhy, ktoré sú vhodné pre danú symetriu *superceley*. V prípade, že sa v *supercele* nachádza vákuum, tak ABINIT navrhne len dvojrozmernú mriežku  $k$  bodov.

Určenie mriežky je možné na základe vstupných premenných:

- *kptrlatt* matica 3x3, ktorá nám určuje zväčšenie *jednotkovej* v priamom priestore v smere primitívnych vektorov, teda v reciprokom priestore určuje zmenšenie,

- *shiftk* vektor, ktorý určuje posunutia homogénnej mriežky  $k$  bodov a

- *nkpt* alebo *kptrlen* parametre určujúce počet ireducibilných  $k$  bodov

### Mriežky, ktoré sme uvažovali pri výpočtoch

Výpočty sme vykonávali na mriežkach, kde bol počet ireducibilných (IR)  $k$  bodov 1, 4, 5 a 10. Vo všetkých štyroch prípadoch sa neuvažovali  $k$  body vyplývajúce z posunutia, teda *shiftk* = (0 0 0). Odpovedajúce vstupné premenné sú:

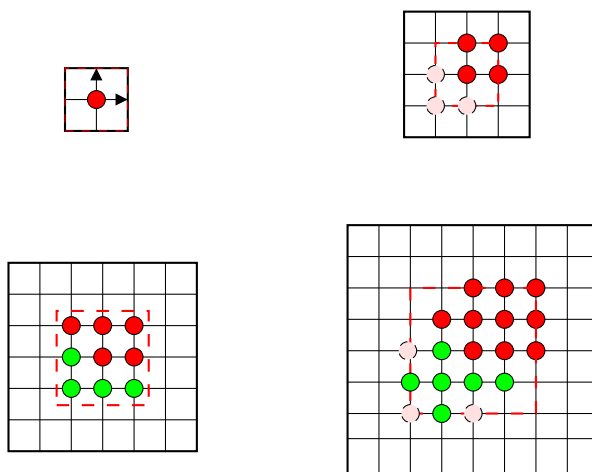
$$kptrlatt = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

pre **1 k** bod *nkpt* = 1, čomu odpovedá *kptrlen* = 9.2577 *Bohr* a *i* = 1 pre *kptrlatt*,

**4 k** bod  $nkpt = 4$ , čomu odpovedá  $kptrlen = 18.515 \text{ Bohr}$ , pričom  $i = 2$  pre  $kptrlatt$ ,

**5 k** bod  $nkpt = 5$ , čomu odpovedá  $kptrlen = 27.773 \text{ Bohr}$  a  $i = 3$  a

**10 k** bod  $nkpt = 10$ , čomu odpovedá  $kptrlen = 37.031 \text{ Bohr}$ , kde  $i = 4$ .



Obrázok 18: Uvažované mriežky  $k$  bodov. Vonkajší čierny štvorec predstavuje *jednotkovú* celu. Jemu odpovedajúca *jednotková* cela v reciprokom priestore je znázornená červenou čiarkovanou čiarou. Červené body znázorňujú IR  $k$  body, zelené sú  $k$  body vyplývajúce zo symetrie  $k = -k$  a ružové sú  $k$  body, ktoré sú ekvivalentné a do celkového počtu  $k$  bodov sa nezarátavajú.

Ako vidieť na obrázku (18), tak celkový počet  $k$  bodov a uvážením symetrie  $k = -k$  a vylúčením ekvivalentných  $k$  bodov je iný. V prípade 1 IR  $k$  a 4 IR  $k$  bodov je celkový počet  $k$  bodov rovnaký. V prípade 5 IR  $k$  a 10 IR  $k$  bodov je vyšší, teda 5 IR  $k$  bodom odpovedá 9  $k$  bodov a 10 IR  $k$  bodom 16  $k$  bodov.

## B Technické parametre

Výpočty boli robené jednak na osobnom počítači s procesorom AMD Sempron 3300+ s frekvenciou 2000 MHz, cache 128 kB, kde sa využíva sériová verzia programu ABINIT a v CCMS laboratóriu na Katedre fyziky, FEI STU v Bratislave, kde je nainštalovaná paralelná verzia programu ABINIT. Využívali sme paralelizáciu cez  $k$  body, keďže väčšina výpočtov bola robená pre 5 ireducibilných  $k$  bodov, tak sme využívali 3 uzly, kde každý uzol má dva procesory typu AMD Opteron s frekvenciou 1800 MHz, cache 1024 kB na procesor, 2 GB operačnej pamäte a 4 GB swap priestoru na uzol, hard disk 36 GB v každom uzli. Sieť zabezpečujúca rýchly tok dát medzi uzlami je typu Myrinet.

**Časová náročnosť výpočtov pre  $k$  body v prípade LDOS výpočtov**  
Čas potrebný na konvergenciu vlnových funkcií pre 1 IR  $k$  bod je zhruba 14 minút pri 5 uzloch. To znamená, ak by sme chceli uvažovať namiesto 10 IR  $k$  bodov 50  $k$  čomu odpovedá asi 11.6 hodín pre každú štruktúru, ak by sa nevyskytli žiadne problémy pri konvergencii.

## Referencie

- [1] K. Gloos, P. J. Koppinen, and J. P. Pekola, *J. Phys.:Condens. Matter* **15**, 1733 (2003).
- [2] E. Tan, P. G. Mather, A .C. Perrella, J .C. Read, and R. A. Buhran, *Phys. Rev. B* , **71**, 161401, (2005).
- [3] M. Dieskova, M. Konopka, and P. Bokes, submitted to *Surf. Science*, cond-mat/0608718 (2006).
- [4] Kundu M, Miyata N, and Ichikawa M, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1517,(2001)
- [5] W. H. Rippard, A. C. Perrella, F. J. Albert, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 046805 (2002).
- [6] D. R Jennison, A. Bogicevic, *Surface Science* **464**, 108 (2000).
- [7] Zdroj Martin Konôpka.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [10] R. L. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [11] F. Nogueira, A. Castro, and M. A. L. Marques, *A Tutorial on Density Functional Theory*, in *Lecture Notes in Physics: A Primer in Density Functional Theory*, Springer (2002).

- [12] J. P. Perdew, S. Kurth, A Tutorial on Density Functional Theory, in Lecture Notes in Physics: Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, Springer (2002).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [14] S. Goedecker and K. Masche, Phys. Rev. A **45**, 88 (1992).
- [15] X. Gonze *et al.*, Computational Materials Science 25, 478-492 (2002).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [17] [www.abinit.org](http://www.abinit.org).
- [18] D. R. Jennison, C. Verdozzi, P. A. Schultz, and M. P. Sears, Phys. Rev. B **59**, R15605 (1999).
- [19] S. A. Flodström, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, and S. B. M. Hagström, Phys. Rev. Letters **37**, 1282 (1976).
- [20] S. A. Flodström, C. W. B. Martinson, R. Z. Bachrach, S. B. M. Hagström, and R. S. Bauer, Phys. Rev. Letters **40**, 907 (1978).
- [21] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC (2004).
- [22] N. Marzari, Ab-initio Molecular Dynamics for Metallic System, A dissertation submitted for the degree of PhD. (1996).
- [23] T. Inagaki, E. T. Arakawa, and T. A. Callcott, Journal of Appl. Phys. Vol. **52**, Issue **9**, p. 5597 (1981).

- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. of Modern Phys.*, Vol. **64**, No. **4** (1992).
- [25] M. Mizuguchi, Y. Suzuki, T. Nagahama, and S. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 171909 (2005).